

⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 196 12 226 A 1

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 08 F 210/16  
// (C 08 F 210/16,  
210:04,210:02,210:14)

②① Aktenzeichen: 196 12 226.0  
②② Anmeldetag: 27. 3. 96  
④③ Offenlegungstag: 2. 10. 96

DE 196 12 226 A 1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
27.03.95 JP 7-67930

⑦① Anmelder:  
Tosoh Corp., Shinnanyo, Yamaguchi, JP

⑦④ Vertreter:  
Vossius & Partner, 81675 München

⑦② Erfinder:  
Arai, Koichi, Yokkaichi, JP; Toshimitsu, Makoto,  
Yokkaichi, JP

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymeren

⑤⑦ Ein Hochtemperatur-Hochdruckverfahren zur Herstellung von Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymeren wird bereitgestellt, bei dem ein gesättigter Kohlenwasserstoff mit 4 oder weniger Kohlenstoffatomen in ein unreaktives Monomergemisch eingepreßt wird, das einem Abscheider in einem Hochdruck-Rückführungssystem zuzuführen ist. Das Verfahren ermöglicht den stabilen Betrieb der Produktionsapparatur für lange Zeit ohne Verstopfen der Rohrleitung im Hochdruck-Rückführungssystem.

DE 196 12 226 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Hochtemperatur-Hochdruckverfahren zur Herstellung von Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymeren. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymers, umfassend die Schritte des Copolymerisierens von Ethylen mit einem  $\alpha$ -Olefin mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen in einem Reaktor in Gegenwart eines Olefinpolymerisationskatalysators bei einem Reaktionsdruck von 300—4000 kgf/cm<sup>2</sup> bei einer Temperatur vom Schmelzpunkt des Copolymers bis 300°C, Vermindern des Drucks des entstandenen Reaktionsgemisches auf 40—300 kgf/cm<sup>2</sup>, Abtrennen eines unreaktierten Monomergemisches vom Copolymer unter Verwendung des Dichteunterschieds in einem Abscheider, Abkühlen des unreaktierten Monomergemisches, um mitgezogenes Copolymer abzuscheiden, Abtrennen des abgeschiedenen Copolymers, um das unreaktierte Monomergemisch zurückzugewinnen, und Zugabe der zurückgewonnenen unreaktierten Monomere zusammen mit dem Ausgangsethilen und - $\alpha$ -Olefin zum Reaktor.

In der Beschreibung wird der vorstehend erwähnte Abscheider als "Hochdruckabscheider" bezeichnet, das System des Abtrennens des mitgezogenen Copolymers vom unreaktierten Monomergemisch, das durch den Hochdruckabscheider abgetrennt wurde, und Zurückführen des unreaktierten Monomergemisches wird als "Hochdruck-Rückführungssystem" bezeichnet, der für diese Abscheidung verwendete Abscheider wird als "Hochdruck-Rückführungsabscheider" bezeichnet, und das System zur weiteren Verminderung des Drucks des durch den Hochdruckabscheider abgetrennten Copolymers zur Zurückgewinnung des verbliebenen unreaktierten Monomers wird als "Niederdruck-Rückführungssystem" bezeichnet. Das vorstehende Verfahren wird nachstehend ein "Hochtemperatur-Hochdruck-Herstellungsverfahren eines Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymers" genannt.

In der Beschreibung bedeutet der "Schmelzpunkt" die maximale Peaktemperatur der Wärmeabsorptionskurve, die durch Differentialscanningkalorimetrie so erhalten wird, daß eine Probe 5 Minuten bei 200°C geschmolzen, durch Abkühlen mit einer Geschwindigkeit von 10°C/Min. auf 30°C verfestigt und wieder mit einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 10°C/Min. erhitzt wird. Die "Dichte des Copolymers" bedeutet die gemäß JIS K6760 gemessene Dichte.

Bei einem Herstellungsverfahren eines Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymers mit einem Hochtemperatur-Hochdruckverfahren unter Verwendung eines Metallocenkatalysators haftet oder scheidet sich das Copolymer mit hohem Molekulargewicht gelegentlich an der Innenwand des Hochdruck-Rückführungsabscheiders oder der Rohrleitung des Wärmeaustauschers im Hochdruckrückführungssystem ab, wobei die Abtrennungswirkung des Abscheiders herabgesetzt oder die Rohrleitung des Wärmeaustauschers verstopft wird, wodurch eine Außerbetriebsetzung der Produktionsanlage innerhalb eines kurzen Zeitraums bewirkt wird.

Wenn ein Katalysator des Ziegler-Typs verwendet wird, tritt ein solches Phänomen weniger wahrscheinlich auf. Das liegt vermutlich daran, daß der Ziegler-Katalysator ein Copolymer mit breiter Molekulargewichtsverteilung ergibt, wie allgemein bekannt ist, und das durch das unreaktierte Monomergemisch zur Hochdruck-Rückführungssystem mitgezogene Copolymer weist einen niedrigeren Schmelzpunkt und geringeres Molekulargewicht (Gewichtsmittel des Molekulargewichts von mehreren tausend oder geringer) auf, und das mitgezogene Copolymer im flüssigen Zustand im System beseitigt die kleine Menge des mitgezogenen Copolymers mit hohem Molekulargewicht. Im Gegensatz dazu ergibt ein Metallocenkatalysator ein Copolymer mit enger Molekulargewichtsverteilung und kein Copolymer mit geringem Molekulargewicht, das das haftende oder abgeschiedene Copolymer mit hohem Molekulargewicht beseitigt, wodurch ein Haften oder eine Abscheidung des Copolymers mit hohem Molekulargewicht bewirkt wird. Das durch das unreaktierte Monomer mitgezogene Copolymer weist das gleiche Molekulargewicht wie das Endprodukt auf (Gewichtsmittel des Molekulargewichts von einigen zehntausend).

Die vorstehenden Probleme wurden zuerst im Rahmen der Untersuchungen zur vorliegenden Erfindung festgestellt.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, ein Hochtemperatur-Hochdruckverfahren zur Herstellung eines Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymers bereitzustellen, bei dem der Wirkungsgrad eines Hochdruckabscheiders durch ausreichende Abtrennung eines Copolymers mit hohem Molekulargewicht, das von dem unreaktierten Monomergemisch mitgezogen wird, ohne Abnahme des Abtrennungswirkungsgrads oder Verstopfen der Rohrleitung der Wärmeaustauscher durch Verhindern der Abscheidung oder des Haftens des Copolymers mit hohem Molekulargewicht an der Innenwand des Abscheiders oder der Rohrleitung der Wärmeaustauscher verbessert wird und dabei ein Copolymer mit der gewünschten Dichte (insbesondere relativ geringer Dichte) für lange Zeit ohne Außerbetriebsetzung der Anlage hergestellt werden kann.

Diese Aufgabe wurde ausgehend von dem überraschenden Befund gelöst, daß die Wirksamkeit der Abtrennung des unreaktierten Monomergemisches vom hergestellten Copolymer im Hochdruckabscheider durch das Vorhandensein eines gesättigten Kohlenwasserstoffs mit einer geringeren Dichte als der des unreaktierten Monomergemisches in dem Reaktionsgemisch verbessert wird, wobei der Unterschied in der Dichte der hergestellten Copolymere zu der des Gemisches aus unreaktiertem Monomer und gesättigtem Kohlenwasserstoffgemisch erhöht wird, wobei das durch das unreaktierte Monomergemisch mitgezogene Copolymer vermindert und ein Copolymer mit einem geringeren Dichtebereich herstellbar wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymeren umfaßt die Schritte des Copolymerisierens von Ethylen mit einem  $\alpha$ -Olefin mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen in einem Reaktor in Gegenwart eines Olefinpolymerisationskatalysators bei einem Reaktionsdruck im Bereich von 300—4000 kgf/cm<sup>2</sup> bei einer Reaktionstemperatur im Bereich vom Schmelzpunkt des Copolymers bis 300°C, Vermindern des Drucks des entstandenen Reaktionsgemisches auf 40—300 kgf/cm<sup>2</sup>, Abtrennen eines unreaktierten Monomergemisches vom Copolymer mit einem Hochdruckabscheider, Abtrennen des mitgezogenen Copolymers vom unreaktierten Monomergemisch mit einem Hochdruck-Rückführungsabscheider, um das unreaktierte Monomergemisch zurückzugewinnen, und Zugabe des zurückgewonnenen unreaktierten Monomergemisches zusammen

mit dem Ausgangsethilen und  $\alpha$ -Olefin zum Reaktor, wobei ein gesättigter Kohlenwasserstoff mit vier oder weniger Kohlenstoffatomen mit einer geringeren Dichte als der des unreaktierten Monomergemisches (nachstehend als "gesättigter Kohlenwasserstoff mit geringer Dichte" bezeichnet) mit im Hochdruckabscheider vorhanden ist.

Fig. 1 ist ein Flußdiagramm eines Beispiels des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymeren.

Die vorliegende Erfindung wird nachstehend im einzelnen beschrieben.

Der bei der vorliegenden Erfindung verwendete Reaktor kann entweder ein Reaktor des Autoklaventyps oder ein Reaktor des Rohrtyps sein. Ein Beispiel des Verfahrens unter Verwendung eines Reaktors des Autoklaventyps ist in bezug auf Fig. 1 beschrieben. Die Ausgangssubstanzen Ethylen und  $\alpha$ -Olefin werden durch die jeweiligen Beschickungsleitungen 1 und 2 zugegeben und durch Kompressoren 3 und 4 auf den festgelegten Reaktionsdruck gebracht. Ein Katalysator wird durch eine Katalysatoreinspritzpumpe 5 in einen Reaktor 19 zugegeben. Im Reaktor 19 läßt man die Polymerisation unter Rühren mit einem Rührer ablaufen. Um die Reaktion nach dem Reaktor zu hemmen, wird ein Reaktionsabbruchmittel durch eine Leitung 6 eingespritzt. Der Reaktionsdruck im Reaktor wird durch ein Druckkontrollventil 7 geregelt. Die Reaktionstemperatur wird durch die Katalysatoreinspritzgeschwindigkeit geregelt. Das im Reaktor 19 hergestellte Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer und ein unreaktiertes Monomergemisch werden voneinander im Hochdruckabscheider 8 getrennt. Das abgetrennte unreaktierte Monomergemisch wird durch einen Wärmeaustauscher 9, einen Hochdruck-Rückführungsabscheider 10, einen Wärmeaustauscher 11 und einen Hochdruck-Rückführungssystem 22 zum Kompressor 4 zurückgeführt. Andererseits wird das am Hochdruckabscheider abgetrennte Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer durch ein Druckkontrollventil auf einen geringeren Druck gebracht und zum Niederdruckabscheider 13 befördert, um noch verbliebenes unreaktiertes Monomergemisch vom Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer abzutrennen. Das unreaktierte Monomer wird durch einen Wärmeaustauscher 14, einen Abscheider 15, einen Niederdruckkompressor 16 zum wieder unter Druck setzen und einen Abscheider 17 eines Niederdruck-Rückführungssystems 23 zum Kompressor 3 zurückgeführt. Das abgetrennte Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer wird aus einem Extruder 18 am Boden des Niederdruckabscheiders 13 extrudiert.

Die Copolymerisation kann unter üblichen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. Genauer liegt die Reaktionstemperatur im Bereich vom Schmelzpunkt des Copolymers bis 300°C, vorzugsweise vom Schmelzpunkt bis 270°C. Der Reaktionsdruck liegt im Bereich von 300 bis 4000 kgf/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise 500 bis 2000 kgf/cm<sup>2</sup> im Hinblick auf die Herstellungskosten. Der Betriebsmeßdruck des Niederdruck-Rückführungssystems liegt im Bereich von 0,1 bis 35 kgf/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise 0,5 bis 20 kgf/cm<sup>2</sup>, und der des Hochdruck-Rückführungssystems liegt im Bereich von 40 bis 300 kgf/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise 80 bis 250 kgf/cm<sup>2</sup>. Die Betriebstemperatur des Niederdruck-Rückführungssystems und des Hochdruck-Rückführungssystems liegen jeweils im Bereich von 50 bis 250°C, vorzugsweise 70 bis 230°C.

Der geeignete gesättigte Kohlenwasserstoff geringer Dichte zum Einpressen bei der vorliegenden Erfindung schließt Methan, Ethan, Propan, n-Butan und Isobutan ein. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe können ein Kohlenwasserstoff oder ein Gemisch von zwei oder mehreren der vorstehenden Kohlenwasserstoffe mit einer geringeren Dichte als der des unreaktierten Monomergemisches im Hochdruckabscheider sein. Wenn eine andere Substanz als der gesättigte Kohlenwasserstoff geringer Dichte, wie Stickstoff, zusätzlich verwendet wird, erhöht der Stickstoff, der mit dem unreaktierten Monomergemisch weniger verträglich ist als der gesättigte Kohlenwasserstoff, den kritischen Punkt im Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des unreaktierten Monomergemisches mit Erhöhen der Stickstoffkonzentration. Dabei kann eine Kondensation oder Auflösung des  $\alpha$ -Olefins des unreaktierten Monomergemisches in großer Menge im Copolymer oder eine Verschlechterung der Qualität des Copolymers bewirkt werden oder kann der Kompressor bei höherer Stickstoffkonzentration geschädigt werden, da die Kompressionswärme von Stickstoff viel größer ist als die des gesättigten Kohlenwasserstoffs. Daher sollte die Konzentration des Stickstoffs nicht so weit wie die des gesättigten Kohlenwasserstoffs erhöht werden, und sie beträgt allgemein nicht mehr als etwa 15 Mol-%.

Der gesättigte Kohlenwasserstoff geringer Dichte kann an jedem Punkt in das Verfahren eingepreßt werden, bei dem der eingepreßte gesättigte Kohlenwasserstoff in den Hochdruckabscheider 8 eingebracht werden kann. Er kann an zwei oder mehreren Punkten eingepreßt werden. Der praktisch verwendbare Einpreßpunkt schließt, wie in Fig. 1 gezeigt, Punkt A an der Saugseite des Kompressors 4 für die Zugabe der Ausgangssubstanzen und des zurückgewonnenen Monomergemisches zum Reaktor 19, Punkt B an der Ethylenbeschickungsleitung 1, Punkt C an der  $\alpha$ -Olefinbeschickungsleitung 2, Punkt D an der Fließleitung des Reaktionsgemisches in den Hochdruckabscheider 8 und Punkt E an der Fließleitung des unreaktierten Monomergemisches zum Hochdruck-Rückführungsabscheider 10 ein.

Wenn der gesättigte Kohlenwasserstoff geringer Dichte am Einlaß des Hochdruckabscheiders 8 eingepreßt wird, wird der gesättigte Kohlenwasserstoff vor dem Einpressen auf eine Temperatur erhitzt, die vorzugsweise um 10 bis 60°C, starker bevorzugt um 10 bis 40°C, höher ist als die Reaktionstemperatur. Wenn die Temperatur des eingepreßten gesättigten Kohlenwasserstoffs um nicht mehr als 10°C höher ist als die Reaktionstemperatur, vermindert das Einpressen des gesättigten Kohlenwasserstoffs die Temperatur des unreaktierten Monomergemisches und des Copolymers, was den Unterschied in der Dichte zwischen dem unreaktierten Monomergemisch und dem Copolymer vermindert und dazu neigt, eine Abnahme im Trennwirkungsgrad des Hochdruckabscheiders zu bewirken. Andererseits steigt, wenn die Temperatur des eingepreßten gesättigten Kohlenwasserstoffs um mehr als 60°C höher ist als die Reaktionstemperatur, die Wärmebelastung des Wärmeaustauschers im Hochdruck-Rückführungssystem.

Die Abtrennung des unreaktierten Monomergemisches vom Copolymer im Hochdruckabscheider wird unter Ausnutzung des Unterschieds in deren Dichten durchgeführt. Wenn die Konzentration des  $\alpha$ -Olefins im unreaktierten Monomergemisch erhöht wird, um ein Copolymer mit geringerer Dichte herzustellen, nähert sich die

Dichte des unreaktierten Monomergemisches der Dichte des Copolymers, woraus sich ein kleinerer Unterschied zwischen den Dichten ergibt. In einen solchen Fall wird das Copolymer in größerer Menge vom unreaktierten Monomergemisch mitgezogen, was eine Haftung und Abscheidung des Copolymers an der Innenwand des Hochdruck-Rückführungsabscheiders und der Rohrleitung des Wärmeaustauschers im Hochdruck-Rückführungs-  
 5     system bewirken kann, wobei die Abtrennungswirkung des Hochdruck-Rückführungsabscheiders erniedrigt wird oder die Verstopfung der Rohrleitung des Wärmeaustauschers bewirkt werden kann.

Demgemäß wird bei der vorliegenden Erfindung ein gesättigter Kohlenwasserstoff mit einer geringeren Dichte als der des Monomergemisches unter der durch die nachstehende Gleichung (a) gezeigten Temperatur und Druck eingepreßt. Dabei wird die Dichte des unreaktierten Monomergemisches im Vergleich mit der Dichte  
 10     in Abwesenheit des gesättigten Kohlenwasserstoffs erniedrigt, wobei so der Dichteunterschied vergrößert wird, um die Abtrennungswirkung zu verbessern und die Haftung und Abscheidung des Copolymers an den Innenwänden oder dgl. der Apparaturen zu verzögern. Der bevorzugte Dichteunterschied hängt von der Art des  $\alpha$ -Olefins und der durchschnittlichen Verweilzeit des unreaktierten Monomergemisches und des Copolymers ab. Mit 1-Buten als  $\alpha$ -Olefin beträgt der Dichteunterschied vorzugsweise nicht weniger als 0,40 und mit 1-Hexen beträgt der Unterschied vorzugsweise nicht weniger als 0,315.

$$(\text{Copolymerdichte}) - (\text{Dichte des unreaktierten Monomergemisches}) = (d_0 + dI_0) \times (P_1/120) \times (T_1/433) \quad (1)$$

wobei

20      $d_0$ : Unterschied der Dichten ( $\text{g/cm}^3$ ) zwischen dem unreaktierten Monomergemisch und dem Copolymer bei einem Druck von 120  $\text{kgf/cm}^2$  und einer Temperatur von 160°C in Abwesenheit eines gesättigten Kohlenwasserstoffs geringer Dichte (abhängig von der Art des  $\alpha$ -Olefins),

25      $dI_0$ : Erhöhung des Unterschieds der Dichten ( $\text{g/cm}^3$ ) zwischen dem unreaktierten Monomergemisch und dem Copolymer bei einem Druck von 120  $\text{kgf/cm}^2$  und bei einer Temperatur von 160°C durch Einpressen des gesättigten Kohlenwasserstoffs geringer Dichte (abhängig von der Art des gesättigten Kohlenwasserstoffs geringer Dichte und der Art des  $\alpha$ -Olefins),

$P_1$ : Gesamtdruck ( $\text{kgf/cm}^2$ ) des Hochdruckabscheiders und

$T_1$ : Temperatur (K) des Hochdruckabscheiders.

(Diese Gleichung wurde durch die Erfinder experimentell bestimmt)

30     Die Menge des einzupressenden gesättigten Kohlenwasserstoffs geringer Dichte ist gleich der Menge der aus dem System durch Auflösung und Mitnahme mit dem Copolymer entnommenen Menge, genauer der Menge des aus dem Extruder entnommenen gesättigten Kohlenwasserstoffs geringer Dichte. Die Menge hängt von der Art des gesättigten Kohlenwasserstoffs geringer Dichte, der Art des  $\alpha$ -Olefins im Copolymer und Monomergemisch, dem Verhältnis der Mengen des  $\alpha$ -Olefins zu Ethylen und der Temperatur und dem Druck des Systems ab. Die  
 35     Konzentration des gesättigten Kohlenwasserstoffs geringer Dichte im unreaktierten Monomergemisch im Hochdruckabscheider liegt vorzugsweise im Bereich von 4 bis 48 Mol-%, stärker bevorzugt 5 bis 40 Mol-%, der Gesamtmenge des gesättigten Kohlenwasserstoffs geringer Dichte und des unreaktierten Monomergemisches. Bei einer geringeren Konzentration des gesättigten Kohlenwasserstoffs geringer Dichte als 4 Mol-%, ist die Wirkung der Erhöhung des Dichteunterschieds zwischen dem unreaktierten Monomergemisch und dem Copolymer geringer oder der Wert von  $dI_0$  in Gleichung (a) geringer, wobei die Abtrennungswirkung des Hochdruckabscheiders nicht ausreichend verbessert wird, und die Haftung und Abscheidung des Copolymers in der Rohrleitung des Hochdruck-Rückführungssystems wird nicht ausreichend verzögert. Eine höhere Konzentration des gesättigten Kohlenwasserstoffs geringer Dichte als 48 Mol-% bewirkt die Erhöhung der Last für das  
 40     Entgasen des unreaktierten Monomers aus dem Copolymer in den Schritten nach dem Extruder 18, eine Instabilität der Reaktion durch Verringerung der Copolymerisationsgeschwindigkeit, die durch den nicht-copolymerisierbaren gesättigten Kohlenwasserstoff im Reaktor bewirkt wird, und der Unterschied des Verhältnisses des Ethylens zu  $\alpha$ -Olefin am Reaktoreinlaß zu dem am Reaktorauslaß (wobei der Unterschied durch den Unterschied der Verbrauchsgeschwindigkeit zwischen Ethylen und  $\alpha$ -Olefin bei der Copolymerisation im Reaktor bewirkt wird) kann erhöht werden, wobei sich eine Verbreiterung der Copolymerkonstitutionsverteilung ergibt  
 45     und die Produktqualität verschlechtert.

50     Das Vorhandensein des gesättigten Kohlenwasserstoffs geringer Dichte im Hochdruckabscheider verbessert die Trennwirkung des unreaktierten Monomergemisches vom Copolymer im Hochdruckabscheider. Insbesondere werden Schwierigkeiten, die durch ein Haften und Abscheiden des Copolymers im Hochdruck-Rückführungssystem bewirkt werden, durch Einstellen der Konzentration des gesättigten Kohlenwasserstoffs geringer Dichte  
 55     auf einen Bereich von 4 bis 48 Mol-% der Gesamtmenge des Kohlenwasserstoffs und des unreaktierten Monomergemisches deutlich verzögert. Jedoch wird das unreaktierte Monomergemisch und das Copolymer nicht vollständig getrennt.

Das in einer kleinen Menge mit dem unreaktierten Monomergemisch mitgezogene Copolymer wird abgekühlt und scheidet sich dann ab, wobei es an der Rohrleitung oder anderen Oberflächen haftet. Um die Abscheidung  
 60     der kleineren Menge des Copolymers auf der Rohrleitung oder anderen Oberflächen zu vermindern und den Zeitraum vor dem Verstopfen der Rohrleitung oder dgl. zu verlängern, wird der gesättigte Kohlenwasserstoff geringer Dichte am Einlaß des Hochdruck-Rückführungsabscheiders 10 eingepreßt. Wie nachstehend erklärt, vermindert der mit dem unreaktierten Monomergemisch in Kontakt gebrachte gesättigte Kohlenwasserstoff geringer Dichte die Löslichkeit des Copolymers im unreaktierten Monomergemisch, wobei sich das meiste  
 65     Copolymer im Abscheider abscheidet und die Abscheidung des Copolymers im folgenden Wärmeaustauscher und der Rohrleitung verhindert wird, und so keine Schwierigkeiten der Haftung und Abscheidung des Copolymers bewirkt werden.

Wenn der gesättigte Kohlenwasserstoff geringer Dichte am Punkt E eingepreßt wird, erreicht eine unzurei-

chende Einpreßmenge des gesättigten Kohlenwasserstoffs weniger Wirkung, währenddessen eine Überschussmenge des Einpressens eine Erhöhung der Last für das Entgasen des unreaktierten Monomers aus dem Copolymer in den Schritten nach dem Extruder 18, eine Instabilität der Reaktion durch Verringerung der Copolymerisationsgeschwindigkeit, die durch den nicht-copolymerisierbaren gesättigten Kohlenwasserstoff im Reaktor bewirkt wird, und eine Erhöhung des Unterschieds des Verhältnisses an Ethylen zu  $\alpha$ -Olefin am Reaktoreinlaß zu dem am Reaktorauslaß bewirkt, wobei sich eine Verbreiterung der Copolymerkonstitutionsverteilung ergibt und die Produktqualität verschlechtert.

Die Menge des einzupressenden gesättigten Kohlenwasserstoffs geringer Dichte am Punkt E wird so eingestellt, daß sie im Bereich von 5 bis 50 Mol-%, vorzugsweise 5 bis 40 Mol-% der Gesamtmenge des eingepreßten Kohlenwasserstoffs und des unreaktierten Monomergemisches liegt. Wenn der gesättigte Kohlenwasserstoff geringer Dichte in das Hochdruck-Rückführungssystem 22 derart eingepreßt wird, wird die Konzentration des gesättigten Kohlenwasserstoffs im Hochdruckabscheider 8 geringer als am Einpreßpunkt, da ein Teil des gesättigten Kohlenwasserstoffs durch das Copolymer in den Niederdruckabscheider befördert wird. Zum Beispiel ergibt eine Konzentration im Bereich von 5 bis 50 Mol-% im Hochdruck-Rückführungssystem eine Konzentration von 4 bis 48 Mol-% im Hochdruckabscheider.

In dem Fall, daß der gesättigte Kohlenwasserstoff geringer Dichte vor dem Einlaß des Hochdruck-Rückführungsabscheiders 10 wie vorstehend beschrieben eingepreßt wird, sollte, wenn ein Wärmeaustauscher 9 zwischen dem Hochdruckabscheider 8 und dem Abscheider 10 vorhanden ist, der Einpreßpunkt zwischen dem Wärmeaustauscher und dem Abscheider, zum Beispiel am Punkt E in Fig. 1 liegen. Wenn der gesättigte Kohlenwasserstoff geringer Dichte am Einlaß des Wärmeaustauschers eingepreßt wird, scheidet sich das Copolymer vom unreaktierten Monomergemisch ab, wobei es ein Verstopfen der Rohrleitung im Wärmeaustauscher bewirkt. Üblicherweise wird der Wärmeaustauscher zwischen dem Hochdruckabscheider und dem Hochdruck-Rückführungsabscheider zum Abkühlen zum Abscheiden des Copolymers angeordnet. Jedoch ist der Wärmeaustauscher bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung nicht entscheidend. Wenn der Wärmeaustauscher 9 verwendet wird, wird die Betriebstemperatur des Wärmeaustauschers um 10 bis 60°C, vorzugsweise 10 bis 40°C, höher als der Schmelzpunkt des Copolymers eingestellt. Bei einer um 60°C oder mehr höheren Betriebstemperatur als der Schmelzpunkt des Copolymers wird das unreaktierte Monomergemisch nicht ausreichend abgekühlt, während bei einer um 10°C oder weniger höheren Betriebstemperatur als der Schmelzpunkt die Haftung oder Verfestigung des Copolymers wahrscheinlich an der Innenwand der Rohrleitung des Wärmeaustauschers auftritt.

Das Einpressen eines gesättigten Kohlenwasserstoffs mit 4 oder weniger Kohlenstoffatomen in das in den Hochdruck-Rückführungsabscheider 10 eingebrachte unreaktierte Monomergemisch bewirkt eine sofortige Abscheidung des Copolymers im unreaktierten Monomergemisch, da die Löslichkeit eines Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer mit hohem Molekulargewicht im unreaktierten Monomergemisch mit der Abnahme der  $\alpha$ -Olefinkonzentration im unreaktierten Monomergemisch bei festgelegten Temperatur- und Druckbedingungen abnimmt, wie durch nachstehende Gleichung gezeigt, wobei die Haftung und Abscheidung des Copolymers an der Innenwand der Rohrleitung weniger wahrscheinlich auftritt.

$$w = 0.3 \times \exp(a \times T_2 \times P_2 \times (100 - Y_n)/100)$$

wobei

w: Relative Löslichkeit des Copolymers mit hohem Molekulargewicht im unreaktierten Monomergemisch (bezogen auf die Löslichkeit bei einem Druck von 200 kgf/cm<sup>2</sup> und einer Temperatur von 200°C [g Copolymer/g unreaktiertes Monomergemisch])

a: Löslichkeitskoeffizient (abhängig von der Art des  $\alpha$ -Olefins)

Für 1-Hexen:  $a = 1.190 \times 10^{-6} \times yM + 1.374 \times 10^{-5}$

Für 1-Buten:  $a = 6.216 \times 10^{-7} \times yM + 1.374 \times 10^{-5}$

$P_2$ : Gesamtdruck [kgf/cm<sup>2</sup>]

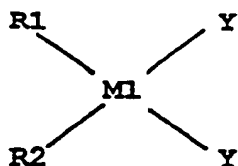
$T_2$ : Temperatur der Gesamtmenge des unreaktierten Monomergemisches und des gesättigten Kohlenwasserstoffs niedriger Dichte [K]

YM: Konzentration des  $\alpha$ -Olefins in der Gesamtmenge des unreaktierten Monomergemisches und des gesättigten Kohlenwasserstoffs geringer Dichte [Mol-%]

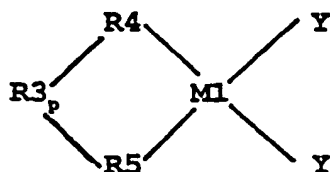
$Y_n$ : Konzentration des gesättigten Kohlenwasserstoffs mit 4 oder weniger Kohlenstoffatomen in der Gesamtmenge des unreaktierten Monomergemisches und des gesättigten Kohlenwasserstoffs geringer Dichte [Mol-%] (Diese Gleichung wurde von den Erfindern experimentell bestimmt.)

Der bei der vorliegenden Erfindung anwendbare Olefinpolymerisationskatalysator kann jeder herkömmliche Katalysator sein. Insbesondere sind Metallocenkatalysatoren und Chrom- oder Vanadium-enthaltende Katalysatoren geeignet. Der Metallocenkatalysator schließt organometallische Verbindungen ein, die (a) eine Übergangsmetallverbindung mit einem Übergangsmetall der Gruppe 4 des Periodensystems, (b) eine Protonensäure, eine Lewisäure, eine ionisierende ionische Verbindung oder eine Lewisäureverbindung, und (c) eines der Elemente der Gruppen 1, 2 und 13 (Al-Gruppe) des Periodensystems, Sn und Zn umfassen.

Die bei der vorliegenden Erfindung verwendete Übergangsmetallverbindung, die ein Übergangsmetall der Gruppe 4 des Periodensystems enthält, wird durch die nachstehende allgemeine Formel (1) oder (2) wiedergegeben:

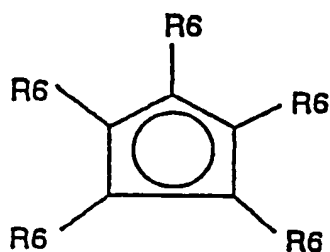


(1)

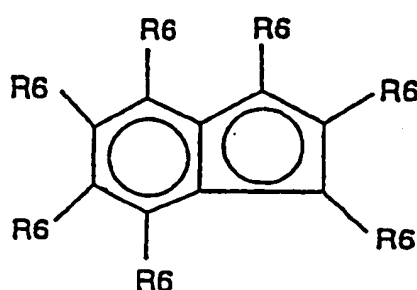


(2)

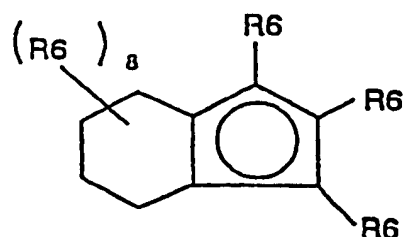
in der M1 ein Titan-, Zirkonium- oder Hafniumatom ist, jeder der Reste Y unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen ist und R1 und R2 unabhängig einen Liganden der allgemeinen Formel (3), (4), (5) oder (6) darstellen:



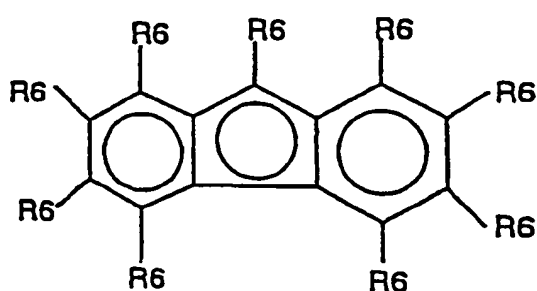
( 3 )



( 4 )

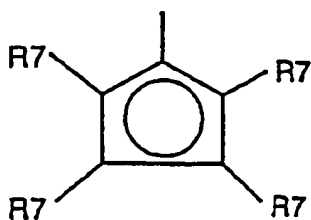


( 5 )

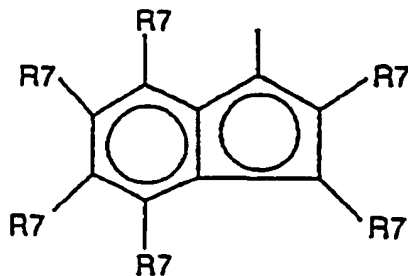


( 6 )

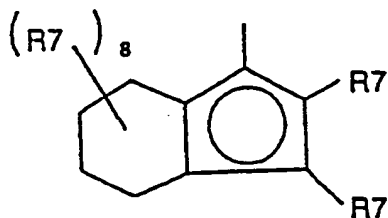
(in denen jeder der Reste R6 unabhängig ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt), die Liganden und M1 zusammen eine Sandwichstruktur bilden, R4 und R5 unabhängig ein Ligand der allgemeinen Formel (7), (8), (9) oder (10) sind:



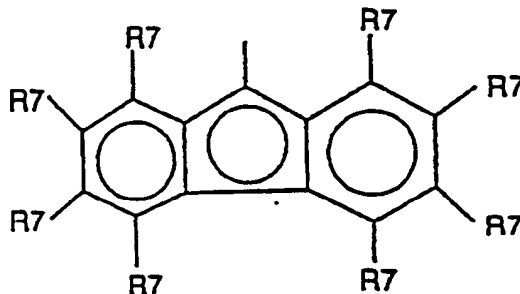
( 7 )



( 8 )

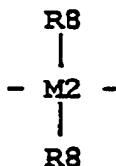


( 9 )



( 1 0 )

(in denen jeder der Reste R7 unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen ist)  
der Ligand und M1 zusammen eine Sandwichstruktur bilden,  
R3 durch die nachstehende allgemeine Formel 11) wiedergegeben wird:



( 11 )

(in der jeder der Reste R8 unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen ist)  
M2 ein Kohlenstoff-, Silicium-, Germanium- oder Zinnatom ist und R3 als Brücke zwischen R4 und R5 dient und  
p eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist.

Die durch die allgemeine Formel (1) oder (2) wiedergegebene Verbindung schließt Dichloride ein, wie

Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid,  
Bis(cyclopentadienyl)zirkonumdichlorid,  
Bis(cyclopentadienyl)hafniumdichlorid,  
Bis(methylcyclopentadienyl)titandichlorid,  
Bis(methylcyclopentadienyl)zirkonumdichlorid,  
Bis(methylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid,  
Bis(butylcyclopentadienyl)titandichlorid,  
Bis(butylcyclopentadienyl)zirkonumdichlorid,  
Bis(butylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid,  
Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titandichlorid,  
Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkonumdichlorid,  
Bis(pentamethylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid,  
Bis(indenyl)titandichlorid,  
Bis(indenyl)zirkonumdichlorid,  
Bis(indenyl)hafniumdichlorid,  
Methylenbis(cyclopentadienyl)titandichlorid,  
Methylenbis(cyclopentadienyl)zirkonumdichlorid,  
Methylenbis(cyclopentadienyl)hafniumdichlorid,  
Methylenbis(methylcyclopentadienyl)titandichlorid,  
Methylenbis(methylcyclopentadienyl)zirkonumdichlorid,

- Methylenbis(methylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid,  
 Methylenbis(butylcyclopentadienyl)titandichlorid,  
 Methylenbis(butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,  
 Methylenbis(butylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid,  
 5 Methylenbis(tetramethylcyclopentadienyl)titandichlorid,  
 Methylenbis(tetramethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,  
 Methylenbis(tetramethylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid,  
 Ethylenbis(indenyl)titandichlorid,  
 Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid,  
 10 Ethylenbis(indenyl)hafniumdichlorid,  
 Ethylenbis(tetrahydroindenyl)titandichlorid,  
 Ethylenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Ethylenbis(tetrahydroindenyl)hafniumdichlorid,  
 Ethylenbis(2-methyl-1-indenyl)titandichlorid,  
 15 Ethylenbis(2-methyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Ethylenbis(2-methyl-1-indenyl)hafniumdichlorid,  
 Isopropyliden(cyclopentadienyl-9-fluorenyl)titandichlorid,  
 Isopropyliden(cyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Isopropyliden(cyclopentadienyl-9-fluorenyl)hafniumdichlorid,  
 20 Isopropyliden(cyclopentadienyl-2,7-dimethyl-9-fluorenyl)titandichlorid,  
 Isopropyliden(cyclopentadienyl-2,7-dimethyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Isopropyliden(cyclopentadienyl-2,7-dimethyl-9-fluorenyl)hafniumdichlorid,  
 Isopropyliden(cyclopentadienyl-2,7-di-tert-butyl-9-fluorenyl)titandichlorid,  
 Isopropyliden(cyclopentadienyl-2,7-di-tert-butyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid,  
 25 Isopropyliden(cyclopentadienyl-2,7-di-tert-butyl-9-fluorenyl)hafniumdichlorid,  
 Diphenylmethylen(cyclopentadienyl-9-fluorenyl)titandichlorid,  
 Diphenylmethylen(cyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Diphenylmethylen(cyclopentadienyl-9-fluorenyl)hafniumdichlorid,  
 Diphenylmethylen(cyclopentadienyl-2,7-dimethyl-9-fluorenyl)titandichlorid,  
 30 Diphenylmethylen(cyclopentadienyl-2,7-dimethyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Diphenylmethylen(cyclopentadienyl-2,7-dimethyl-9-fluorenyl)hafniumdichlorid,  
 Diphenylmethylen(cyclopentadienyl-2,7-di-tert-butyl-9-fluorenyl)titandichlorid,  
 Diphenylmethylen(cyclopentadienyl-2,7-di-tert-butyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Diphenylmethylen(cyclopentadienyl-2,7-di-tert-butyl-9-fluorenyl)hafniumdichlorid,  
 35 Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)titandichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)hafniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(methylcyclopentadienyl)titandichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,  
 40 Dimethylsilandiylbis(methylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(butylcyclopentadienyl)titandichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(butylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(2,4,5-trimethylcyclopentadienyl)titandichlorid,  
 45 Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethylcyclopentadienyl)titandichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(3-methylcyclopentadienyl)titandichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(4-tert-butyl-2-methylcyclopentadienyl)titandichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(tetramethylcyclopentadienyl)titandichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(indenyl)titandichlorid,  
 50 Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)titandichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)titandichlorid,  
 Dimethylsilandiyl(cyclopentadienyl-9-fluorenyl)titandichlorid,  
 Dimethylsilandiyl(cyclopentadienyl-2,7-dimethyl-9-fluorenyl)titandichlorid,  
 Dimethylsilandiyl(cyclopentadienyl-2,7-di-tert-butyl-9-fluorenyl)titandichlorid,  
 55 Dimethylsilandiylbis(2,4,5-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(3-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(4-tert-butyl-2-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(tetramethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,  
 60 Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiyl(cyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiyl(cyclopentadienyl-2,7-dimethyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid,  
 65 Dimethylsilandiyl(cyclopentadienyl-2,7-di-tert-butyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(2,4,5-trimethylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(3-methylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid,



Dimethylsilandiylbis(4-tert-butyl-2-methylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid,	
Dimethylsilandiylbis(tetramethylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid,	
Dimethylsilandiylbis(indenyl)hafniumdichlorid,	
Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)hafniumdichlorid,	
Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)hafniumdichlorid,	5
Dimethylsilandiyl(cyclopentadienyl-9-fluorenyl)hafniumdichlorid,	
Dimethylsilandiyl(cyclopentadienyl-2,7-dimethyl-9-fluorenyl)hafniumdichlorid,	
Dimethylsilandiyl(cyclopentadienyl-2,7-di-tert-butyl-9-fluorenyl)hafniumdichlorid,	
Diethylsilandiylbis(2,4,5-trimethylcyclopentadienyl)titandichlorid,	
Diethylsilandiylbis(2,4-dimethylcyclopentadienyl)titandichlorid,	10
Diethylsilandiylbis(3-methylcyclopentadienyl)titandichlorid,	
Diethylsilandiylbis(4-tert-butyl-2-methylcyclopentadienyl)titandichlorid,	
Diethylsilandiylbis(tetramethylcyclopentadienyl)titandichlorid,	
Diethylsilandiylbis(indenyl)titandichlorid,	
Diethylsilandiylbis(2-methylindenyl)titandichlorid,	15
Diethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)titandichlorid,	
Diethylsilandiyl(cyclopentadienyl-9-fluorenyl)titandichlorid,	
Diethylsilandiyl(cyclopentadienyl-2,7-dimethyl-9-fluorenyl)titandichlorid,	
Diethylsilandiyl(cyclopentadienyl-2,7-di-tert-butyl-9-fluorenyl)titandichlorid,	
Diethylsilandiylbis(2,4,5-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,	20
Diethylsilandiylbis(2,4-dimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,	
Diethylsilandiylbis(3-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,	
Diethylsilandiylbis(4-tert-butyl-2-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,	
Diethylsilandiylbis(tetramethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,	
Diethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid,	25
Diethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,	
Diethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,	
Diethylsilandiyl(cyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid,	
Diethylsilandiyl(cyclopentadienyl-2,7-dimethyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid,	
Diethylsilandiyl(cyclopentadienyl-2,7-di-tert-butyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid,	30
Diethylsilandiylbis(2,4,5-trimethylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid,	
Diethylsilandiylbis(3-methylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid,	
Diethylsilandiylbis(4-tert-butyl-2-methylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid,	
Diethylsilandiylbis(tetramethylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid,	
Diethylsilandiylbis(indenyl)hafniumdichlorid,	35
Diethylsilandiylbis(2-methylindenyl)hafniumdichlorid,	
Diethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)hafniumdichlorid,	
Diethylsilandiyl(cyclopentadienyl-9-fluorenyl)hafniumdichlorid,	
Diethylsilandiyl(cyclopentadienyl-2,7-dimethyl-9-fluorenyl)hafniumdichlorid,	
Diethylsilandiyl(cyclopentadienyl-2,7-di-tert-butyl-9-fluorenyl)hafniumdichlorid,	40
Diphenylsilandiylbis(2,4,5-trimethylcyclopentadienyl)titandichlorid,	
Diphenylsilandiylbis(2,4-dimethylcyclopentadienyl)titandichlorid,	
Diphenylsilandiylbis(3-methylcyclopentadienyl)titandichlorid,	
Diphenylsilandiylbis(4-tert-butyl-2-methylcyclopentadienyl)titandichlorid,	
Diphenylsilandiylbis(tetramethylcyclopentadienyl)titandichlorid,	45
Diphenylsilandiylbis(indenyl)titandichlorid,	
Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)titandichlorid,	
Diphenylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)titandichlorid,	
Diphenylsilandiyl(cyclopentadienyl-9-fluorenyl)titandichlorid,	
Diphenylsilandiyl(cyclopentadienyl-2,7-dimethyl-9-fluorenyl)titandichlorid,	50
Diphenylsilandiyl(cyclopentadienyl-2,7-di-tert-butyl-9-fluorenyl)titandichlorid,	
Diphenylsilandiylbis(2,4,5-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,	
Diphenylsilandiylbis(2,4-dimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,	
Diphenylsilandiylbis(3-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,	
Diphenylsilandiylbis(4-tert-butyl-2-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,	55
Diphenylsilandiylbis(tetramethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,	
Diphenylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid,	
Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,	
Diphenylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,	
Diphenylsilandiyl(cyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid,	60
Diphenylsilandiyl(cyclopentadienyl-2,7-dimethyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid,	
Diphenylsilandiyl(cyclopentadienyl-2,7-di-tert-butyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid,	
Diphenylsilandiylbis(2,4,5-trimethylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid,	
Diphenylsilandiylbis(3-methylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid,	
Diphenylsilandiylbis(4-tert-butyl-2-methylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid,	65
Diphenylsilandiylbis(tetramethylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid,	
Diphenylsilandiylbis(indenyl)hafniumdichlorid,	
Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)hafniumdichlorid,	

Diphenylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)hafniumdichlorid,  
 Diphenylsilandiyl(cyclopentadienyl-9-fluorenyl)hafniumdichlorid,  
 Diphenylsilandiyl(cyclopentadienyl-2,7-dimethyl-9-fluorenyl)hafniumdichlorid,  
 Diphenylsilandiyl(cyclopentadienyl-2,7-di-tert-butyl-9-fluorenyl)hafniumdichlorid,  
 5 und Dimethylverbindungen, Diethylverbindungen, Dihydroverbindungen, Diphenylverbindungen und Dibenzylverbindungen der vorstehend erwähnten Verbindungen der Übergangsmetalle der Gruppe 4.

Die bei der vorliegenden Erfindung verwendete Protonensäure ist eine Verbindung der nachstehenden allgemeinen Formel (12):

10 [HL1]<sub>1</sub>[M2R5<sub>4</sub>] (12)

in der H ein Proton ist, jeder der Reste L1 unabhängig eine Lewisbase ist, 1 eine Zahl von  $0 < 1 \leq 2$  ist M2 ein Bor-, Aluminium- oder Galliumatom ist und jeder der Reste R5 unabhängig ein halogensubstituierter Arylrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen ist.

15 Die bei der vorliegenden Erfindung verwendete Lewissäure ist eine Verbindung der nachstehenden allgemeinen Formel (13):

[C][M2R5<sub>4</sub>] (13)

20 in der C ein Carboniumkation oder ein Tropyliumkation ist, M2 ein Bor-, Aluminium- oder Galliumatom ist und jeder der Reste R5 unabhängig ein halogensubstituierter Arylrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen ist.

Die bei der vorliegenden Erfindung verwendete ionisierende ionische Verbindung ist eine Verbindung der nachstehenden allgemeinen Formel (14):

25 [M3L2<sub>m</sub>][M2R5<sub>4</sub>] (14)

in der M3 ein Metallkation, ausgewählt aus den Gruppen 2, 8, 9, 10, 11 und 12 des Periodensystems ist, L2 eine Lewisbase einer Cyclopentadienylgruppe ist, m eine Zahl von  $0 \leq m \leq 2$  ist, M2 ein Bor-, Aluminium- oder Galliumatom ist und jeder der Reste R5 unabhängig ein halogensubstituierter Arylrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen ist.

30 Die bei der vorliegenden Erfindung verwendete Lewissäureverbindung ist eine Verbindung der nachstehenden allgemeinen Formel (15):

[M2R5<sub>3</sub>] (15)

35 in der M2 ein Bor-, Aluminium- oder Galliumatom ist und jeder der Reste R5 unabhängig ein halogensubstituierter Arylrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen ist.

Die Protonensäure der allgemeinen Formel (12), die Lewissäure der allgemeinen Formel (13), die ionisierende ionische Verbindung der allgemeinen Formel (14) und die Lewissäureverbindung der allgemeinen Formel (15) sind zur Umwandlung der vorstehenden Übergangsmetallverbindung in eine kationische Verbindung und Bereitstellung eines Gegenanions fähig, das schwach koordiniert und/oder mit der entstehenden kationischen Verbindung wechselwirkt, aber nicht mit ihr reagiert.

Die Protonensäure der allgemeinen Formel (12) schließt insbesondere:

Diethyloxoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat,  
 45 Dimethyloxoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat,  
 Tetramethyloxoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat,  
 Hydroniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat,  
 N,N-Dimethylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat,  
 Tri-n-butylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat,  
 50 Diethyloxoniumtetrakis(pentafluorphenyl)aluminat,  
 Dimethyloxoniumtetrakis(pentafluorphenyl)aluminat,  
 Tetramethyloxoniumtetrakis(pentafluorphenyl)aluminat,  
 Hydroniumtetrakis(pentafluorphenyl)aluminat,  
 N,N-Dimethylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)aluminat und  
 55 Tri-n-butylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)aluminat ein, ist aber nicht darauf beschränkt.

Die Lewissäure der allgemeinen Formel (13) schließt insbesondere:

Trityltetrakis(pentafluorphenyl)borat,  
 Trityltetrakis(pentafluorphenyl)aluminat,  
 Tropyliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat und  
 60 Tropyliumtetrakis(pentafluorphenyl)aluminat ein, ist aber nicht darauf beschränkt.

Die ionisierende ionische Verbindung der allgemeinen Formel (14) schließt insbesondere Lithiumsalze, wie Lithiumtetrakis(pentafluorphenyl)borat und Lithiumtetrakis(pentafluorphenyl)aluminat und Etherkomplexe davon, Ferroceniumsalze, wie Ferroceniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat und Ferroceniumtetrakis(pentafluorphenyl)aluminat und Silbersalze, wie Silbertetrakis(pentafluorphenyl)borat und Silbertetrakis(pentafluorphenyl)aluminat, ein, ist aber nicht darauf beschränkt.

65 Die Lewissäureverbindung der allgemeinen Formel (15) schließt insbesondere:

Tris(pentafluorphenyl)boran,  
 Tris(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)boran,

Tris(2,3,5,6-tetraphenylphenyl)boran,  
 Tris(3,4,5-trifluorphenyl)boran,  
 Phenylbis(perfluorphenyl)boran und  
 Tris(3,4,5-trifluorphenyl)aluminium ein, ist aber nicht darauf beschränkt.

Die bei der vorliegenden Erfindung verwendete Organometallverbindung, die ein Element, ausgewählt aus den Gruppen 1, 2 und 13 des Periodensystems, Sn und Zn enthält, ist eine Verbindung der allgemeinen Formel (16):

M5R16<sub>n</sub> (16)

in der M5 ein Element, ausgewählt aus den Gruppen 1, 2 und 13 des Periodensystems, Sn und Zn ist, jeder der Reste R16 unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein Aryl-, Aryloxy-, Arylalkyl-, Arylalkoxy-, Alkylaryl- oder Alkylaryloxyrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen ist und mindestens einer der Reste R16 ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen ist und n die Oxidationszahl von M5 ist.

Die Verbindung der vorstehenden allgemeinen Formel (16) schließt Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisopropylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triamylaluminium, Dimethylaluminiummethanolat, Diethylaluminiummethanolat, Diisopropylaluminiummethanolat, Di-n-propylaluminiummethanolat, Diisobutylaluminiummethanolat, Di-n-butylaluminiummethanolat, Dimethylaluminiumhydrid, Diethylaluminiumhydrid, Diisopropylaluminiumhydrid, Di-n-propylaluminiumhydrid, Diisobutylaluminiumhydrid und Di-n-butylaluminiumhydrid ein.

Der vorstehend erwähnte Katalysator, der (a) eine Übergangsmetallverbindung mit einem Übergangsmetall der Gruppe 4 des Periodensystems, (b) eine Protonensäure, eine Lewissäure, eine ionisierende ionische Verbindung oder eine Lewissäureverbindung und (c) eines der Elemente der Gruppen 1, 2 und 13 des Periodensystems, Sn und Zn umfaßt, kann zum Beispiel durch Mischen der Bestandteile in einem inerten Lösungsmittel hergestellt werden. Jedoch ist das Verfahren der Katalysatorherstellung nicht darauf beschränkt. Die Menge der Protonensäure, Lewissäure, ionisierenden ionischen Verbindung oder Lewissäureverbindung im Katalysator liegt vorzugsweise im Bereich von 0.1 bis 100 mol, starker bevorzugt 0.5 bis 30 mol, pro mol der Übergangsmetallverbindung. Die Menge der Organometallverbindung liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 10000 mol pro mol der Übergangsmetallverbindung, ist aber nicht darauf beschränkt.

Das bei der erfindungsgemäßen Copolymerisation verwendete  $\alpha$ -Olefin mit 3 oder mehr Kohlenstoffatomen schließt Propylen, 1-Buten, 4-Methyl-1-penten, 1-Hexen, 1-Octen und Styrol und Gemische von zwei oder mehreren davon ein, ist aber nicht darauf beschränkt.

Die vorliegende Erfindung wird im einzelnen in bezug auf die Beispiele und Vergleichsbeispiele ohne Einschränkung der Erfindung in irgendeiner Weise beschrieben.

#### Beispiel 1

Ein Ethylen/1-Hexen-Copolymer wurde mit einem Hochtemperatur-Hochdruckverfahren in einem mit einem Rührer versehenen 10 l-Reaktor wie in Fig. 1 gezeigt hergestellt. Die Herstellung wurde kontinuierlich mit einer Gesamtumlaufmenge an Ethylen und 1-Hexen von 360 kg/Std. mit Ethan als gesättigten Kohlenwasserstoff geringer Dichte, eingepreßt mit einer Einpreßgeschwindigkeit von 1.4 kg/Std. am Punkt A unmittelbar vor dem Kompressor 4 mit der Monomerbeschickung zum Reaktor bei einer Beschickungstemperatur von 40°C, bei einem Reaktionsdruck von 900 kgf/cm<sup>2</sup> und einer Reaktionstemperatur von 160°C unter Rühren mit 1500 Upm für 170 Stunden durchgeführt. Die Copolymerherstellungsgeschwindigkeit betrug 32 kg/Std. Der verwendete Katalysator war ein Metallocenkatalysator, gelöst in Toluol, der Diphenylmethylen(cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirkoniumdichlorid, N,N-Dimethylaniliumtetrakis-(pentafluorphenyl)borat und Triisobutylaluminium mit einem Bor/Zirkonium-Molverhältnis von 1,2, einem Aluminium/Zirkonium-Molverhältnis von 250 und einer Zirkoniumkonzentration von 650  $\mu$ mol/l umfaßte.

#### Beispiel 2

Eine Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymerisation wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer daß Propan als gesättigter Kohlenwasserstoff geringer Dichte mit einer Einspritzgeschwindigkeit von 10.7 kg/Std., eine gesamte Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Rückführungsmenge von 350 kg/Std., eine Reaktionstemperatur von 200°C, Diphenylmethylen(cyclopentadienyl)(2,7-dimethylfluorenyl)zirkoniumdichlorid statt Diphenylmethylen(cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirkoniumdichlorid als Metallocenkatalysator verwendet wurde und die Zirkoniumkonzentration 300  $\mu$ mol/l betrug. Die Copolymerherstellungsgeschwindigkeit betrug 41 kg/Std.

#### Beispiel 3

Eine Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymerisation wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer daß auf 180°C erhitztes Ethan am Einlaß D des Hochdruckabscheiders 8 mit einer Einpreßgeschwindigkeit von 5.7 kg/Std. eingepreßt wurde, die Gesamtumlaufmenge an Ethylen und  $\alpha$ -Olefin 300 kg/Std., das  $\alpha$ -Olefin/Ethylen-Molverhältnis am Einlaß des Reaktors 2,33 und der Reaktionsdruck 1500 kgf/cm<sup>2</sup> betrug. Die Copolymerherstellungsgeschwindigkeit betrug 32 kg/Std.

## Beispiel 4

Eine Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymerisation wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer daß 1-Buten als  $\alpha$ -Olefin verwendet wurde, Ethan am Punkt B der Ethylenbeschickungsleitung mit einer Einpreßgeschwindigkeit von 6,0 kg/Std. eingepreßt wurde, die Gesamtumlaufmenge an Ethylen und  $\alpha$ -Olefin 300 kg/Std., das  $\alpha$ -Olefin/Ethylen-Molverhältnis am Einlaß des Reaktors 1,30 und die Reaktionstemperatur 180°C betrug. Die Copolymerherstellungsgeschwindigkeit betrug 35 kg/Std.

## Beispiel 5

Eine Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymerisation wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer daß 1-Buten als  $\alpha$ -Olefin verwendet wurde, Ethan am Punkt C der  $\alpha$ -Olefinbeschickungsleitung mit einer Einpreßgeschwindigkeit von 28 kg/Std. eingepreßt wurde, die Gesamtumlaufmenge an Ethylen und  $\alpha$ -Olefin 3 10 kg/Std., das  $\alpha$ -Olefin/Ethylen-Molverhältnis am Einlaß des Reaktors 2,33 und die Reaktionstemperatur 140°C betrug. Die Copolymerherstellungsgeschwindigkeit betrug 26 kg/Std.

## Beispiel 6

Eine Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymerisation wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer daß Ethan am Einlaß E des Hochdruck-Rückführungsabscheiders 10 mit einer Einpreßgeschwindigkeit von 0,6 kg/Std. eingepreßt wurde, die Gesamtumlaufmenge an Ethylen und  $\alpha$ -Olefin 360 kg/Std. und das  $\alpha$ -Olefin/Ethylen-Molverhältnis am Einlaß des Reaktors 0,43 betrug. Die Copolymerherstellungsgeschwindigkeit betrug 39 kg/Std.

## Beispiel 7

Eine Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymerisation wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer daß Propan als gesättigter Kohlenwasserstoff geringer Dichte mit einer Einpreßgeschwindigkeit von 2,6 kg/Std., eine gesamte Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Rückführungsmenge von 360 kg/Std., ein  $\alpha$ -Olefin/Ethylen-Molverhältnis von 0,44 verwendet wurde, Diphenylmethylen(cyclopentadienyl)(2,7-dimethylfluorenyl)zirkoniumdichlorid statt Diphenylmethylen(cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirkoniumdichlorid als Metallocenkatalysator verwendet wurde und die Zirkoniumkonzentration 300  $\mu$ mol/l betrug. Die Copolymerherstellungsgeschwindigkeit betrug 39 kg/Std.

## Beispiel 8

Eine Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymerisation wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer daß Ethan am Punkt E des Hochdruck-Rückführungsabscheiders 10 mit einer Einpreßgeschwindigkeit von 1,6 kg/Std. eingepreßt wurde, die Gesamtumlaufmenge an Ethylen und  $\alpha$ -Olefin 360 kg/Std., das  $\alpha$ -Olefin/Ethylen-Molverhältnis am Einlaß des Reaktors 1,00 und der Reaktionsdruck 1500 kgf/cm<sup>2</sup> betrug. Die Copolymerherstellungsgeschwindigkeit betrug 39 kg/Std.

## Beispiel 9

Eine Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymerisation wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer daß der Wärmeaustauscher 9 nicht vorhanden war, Ethan am Einlaß E des Hochdruck-Rückführungsabscheiders 10 mit einer Einpreßgeschwindigkeit von 0,6 kg/Std. eingepreßt wurde, die Gesamtumlaufmenge an Ethylen und  $\alpha$ -Olefin 360 kg/Std., das  $\alpha$ -Olefin/Ethylen-Molverhältnis am Einlaß des Reaktors 0,42 und die Reaktionstemperatur 180°C betrug. Die Copolymerherstellungsgeschwindigkeit betrug 46 kg/Std.

## Vergleichsbeispiel 1

Eine Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymerisation wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer daß der gesättigte Kohlenwasserstoff geringer Dichte nicht eingepreßt wurde.

## Vergleichsbeispiel 2

Eine Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymerisation wurde wie in Beispiel 3 durchgeführt, außer daß der gesättigte Kohlenwasserstoff geringer Dichte nicht eingepreßt wurde und der Reaktionsdruck 900 kgf/cm<sup>2</sup> betrug.

## Vergleichsbeispiel 3

Eine Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymerisation wurde wie in Beispiel 5 durchgeführt, außer daß der gesättigte Kohlenwasserstoff geringer Dichte nicht eingepreßt wurde.

## Vergleichsbeispiel 4

Eine Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymerisation wurde wie in Beispiel 8 durchgeführt, außer daß der gesättigte Kohlenwasserstoff geringer Dichte nicht eingepreßt wurde und der Reaktionsdruck 900 kgf/cm<sup>2</sup> betrug. Die Ergebnisse der Beispiele und Vergleichsbeispiele sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Wie vorstehend beschrieben, stellt die vorliegende Erfindung ein Hochtemperatur-Hochdruckverfahren zur Herstellung von Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymeren bereit, bei dem der Wirkungsgrad eines Hochdruckabscheiders durch ausreichende Abtrennung eines Copolymers mit hohem Molekulargewicht, das durch das unreaktierte Monomergemisch mitgezogen wird, ohne Abnahme der Trennwirkung oder Verstopfen der Rohrleitung der Wärmeaustauscher verbessert wird, die durch Abscheidung oder Haften des Copolymers mit hohem Molekulargewicht an der Innenwand des Hochdruck-Rückführungsabscheiders oder der Rohrleitung der Wärmeaustauscher im Hochdruck-Rückführungssystem verursacht werden. Dabei kann ein Copolymer mit gewünschter Dichte für lange Zeit ohne Außerbetriebsetzung der Anlage hergestellt werden.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Ein- spritz- punkt	Gesättigter Kohlenwasserstoff geringer Dichte	Konzen- tration (Mol-%)	$\alpha$ -Olefin/ Ethylen am Reaktoreinlaß		Dichte- unter- schied *	Copolymer		Katalysator- aktivität (kg Harz/ g Zr.)	Be- triebs- dauer (Std.)	Hochdruck- Rück- führungs- system
			Molver- hältnis (mol/mol)			Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Schmelz- punkt (°C)			
Beispiel										
1	A	Ethan	10	1-Hexen	0.80	0.335	0.910	100	2530	170 Kein Problem
2	B	Propan	30	1-Hexen	0.82	0.326	0.909	98	2150	170 Kein Problem
3	D	Ethan	40	1-Hexen	2.33	0.341	0.895	75	2960	170 Kein Problem
4	B	Ethan	40	1-Buten	1.30	0.464	0.906	92	1990	170 Kein Problem
5	C	Ethan	25	1-Buten	2.33	0.411	0.885	60	3580	170 Kein Problem
6	E	Ethan	10	1-Hexen	0.43	0.432	0.920	115	2420	170 Kein Problem
7	E	Propan	30	1-Hexen	0.44	0.405	0.920	115	3400	170 Kein Problem
8	E	Ethan	30	1-Hexen	1.00	0.351	0.909	98	2950	170 Kein Problem
9 //	E	Ethan	8	1-Hexen	0.42	0.433	0.921	115	1470	170 Kein Problem
Vergleichsbeispiel										
1	-	Kein		1-Hexen	0.80	0.314	0.910	100	2400	23 Verstopft **
2	-	Kein		1-Hexen	2.33	0.212	0.895	75	1480	5 Verstopft **
3	-	Kein		1-Buten	2.33	0.355	0.886	61	3230	42 Verstopft **
4	-	Kein		1-Hexen	1.00	0.276	0.909	98	1490	15 Verstopft **

// Wärmeaustauscher nicht vorhanden

\* Dichteunterschied zwischen unreaktiertem Monomergemisch und Copolymer im Hochdruckabscheider

\*\* Wärmeaustauscher verstopft

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymeren, das die Schritte des Copolymerisierens von Ethylen mit einem  $\alpha$ -Olefin mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen in einem Reaktor in Gegenwart

- eines Olefinpolymerisationskatalysators bei einem Reaktionsdruck im Bereich von 300–4000 kgf/cm<sup>2</sup> bei einer Reaktionstemperatur im Bereich vom Schmelzpunkt des Copolymers bis 300°C, Vermindern des Drucks des Reaktionsprodukts auf 40–300 kgf/cm<sup>2</sup>, Abtrennen eines unreaktierten Monomergemisches vom Copolymer mit einem Hochdruckabscheider, Abtrennen des mitgezogenen Copolymers vom unreaktierten Monomergemisch mit einem Abscheider in einem Hochdruck-Rückführungssystem, um das unreaktierte Monomergemisch zurückzugewinnen, und Zugabe des zurückgewonnenen unreaktierten Monomergemisches zusammen mit dem Ausgangsethilen und - $\alpha$ -Olefin zum Reaktor umfaßt, wobei ein gesättigter Kohlenwasserstoff mit vier oder weniger Kohlenstoffatomen mit einer geringeren Dichte als der des unreaktierten Monomergemisches (nachstehend als "gesättigter Kohlenwasserstoff mit geringer Dichte" bezeichnet) mit im Hochdruckabscheider vorhanden ist. 5
2. Verfahren zur Herstellung von Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymeren nach Anspruch 1, wobei die Konzentration des gesättigten Kohlenwasserstoffs geringer Dichte im Hochdruckabscheider im Bereich von 4 bis 48 Mol-% der Gesamtmenge des gesättigten Kohlenwasserstoffs geringer Dichte und des unreaktierten Monomergemisches eingestellt wird. 10
3. Verfahren zur Herstellung von Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymeren nach Anspruch 1, wobei der gesättigte Kohlenwasserstoff geringer Dichte in das unreaktierte Monomergemisch am Einlaß des Abscheiders des Hochdruck-Rückführungssystems eingepreßt wird, in das das am Hochdruckabscheider abgetrennte unreaktierte Monomergemisch anschließend eingebracht wird. 15
4. Verfahren zur Herstellung von Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymeren nach Anspruch 3, wobei das Einpressen des gesättigten Kohlenwasserstoffs geringer Dichte geregelt wird, um die Konzentration des gesättigten Kohlenwasserstoffs geringer Dichte im Bereich von 5 bis 50 Mol-% der Gesamtmenge des gesättigten Kohlenwasserstoffs geringer Dichte und des unreaktierten Monomergemisches zu halten. 20
5. Verfahren zur Herstellung von Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Olefinpolymerisationskatalysator ein Metallocenkatalysator oder ein Chrom oder Vanadium enthaltender Katalysator ist. 25

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

30

35

40

45

50

55

60

65

- FIG. 1 -

